

Università degli studi di Lecce
Facoltà di Ingegneria dei materiali
Corso di scienze e tecnologia dei materiali ceramici:

Tesina:

Materiali ceramici per
scambiatori di calore ad
alta temperatura

Realizzato da : Pellegrino Marco
Professore : Antonio Licciulli

INDICE GENERALE:

INTRODUZIONE AL PROBLEMA.....	pag. 3
SCAMBIATORI DI CALORE.....	pag. 3
PERCHE' SI LAVORA CON MATERIALI CERAMICI E NON METALLICI.	pag. 4
PERCHE' SI UTILIZZANO SCAMBIATORI DI CALORE AD ALTA TEMPERATURA.....	pag. 6
STUDIO SUI MATERIALI CERAMICI.....	pag. 7
PROPRIETA' MECCANICHE A TEMPERATURE SUPERIORI.....	pag. 10
COMPOSITI CON MATERIALI CERAMICI.....	pag. 17
CONCLUSIONI FINALI.....	pag. 18
<u>APPENDICE A</u> : PROCESSI DI PRODUZIONE DEI MATERIALI CERAMICI.	pag. 20
<u>APPENDICE B</u> : COMPOSTI PRINCIPALI CERAMICI.....	pag. 20
BIBLIOGRAFIA.....	pag. 21

INTRODUZIONE AL PROBLEMA

L'utilizzo di scambiatori di calore ceramici ad alta temperatura nei processi industriali, ha una rilevanza primaria nell'economia del paese.

L'utilizzo di questi componenti consentirà un salto di qualità tale da produrre significativi vantaggi nel campo del risparmio energetico rispetto alle realtà d'oltreoceano. Infatti il costo dell'energia per l'industria europea è del 30% maggiore rispetto a quella degli USA.

Il vantaggio competitivo che da questo scenario ne deriva per le aziende d'oltreoceano è evidente.

Negli ultimi vent'anni si è avuto un cambio di strategia dominante: si è passati infatti dai cicli a vapore alle turbine a gas (e i cicli combinati), che sfruttano il basso prezzo del gas naturale e i ridotti impatti ambientali che la sua combustione implica.

Questo si traduce in una tendenza all'ampliamento della presenza di turbine a gas in impianti alimentati con combustibili diversi dal gas naturale ed in particolare alimentati a carbone.

E' chiaro che l'affermarsi del carbone sul lungo periodo dipenderà dalla possibilità di tecnologie efficienti (appunto utilizzando turbine a gas) e pulite. Si vuole ricordare in particolare l'EFCC (externally fired combined cycle), in quanto dipende totalmente dallo sviluppo degli scambiatori ceramici ad alta temperatura.

Questa tecnologia dovrebbe coprire nell'anno 2015 il 12% dei nuovi impianti di generazione di energia elettrica pari a circa 15 GW/anno.

Il mercato complessivo è valutabile in 40-70 GW nel periodo 2005-2015, e tale mercato può essere riportato a quello degli scambiatori di calore ad alta tecnologia, ed in particolare ai materiali ceramici per scambiatori di calore.

Se si pensa che il 15% del costo totale di un impianto è da attribuire allo scambiatore, e considerando che il 50% del valore del componente è concentrato sui componenti ceramici avanzati, si può comprendere l'importanza di questa trattazione sui materiali ceramici per scambiatori di calore ad alta temperatura, oggetto delle medesima tesina.

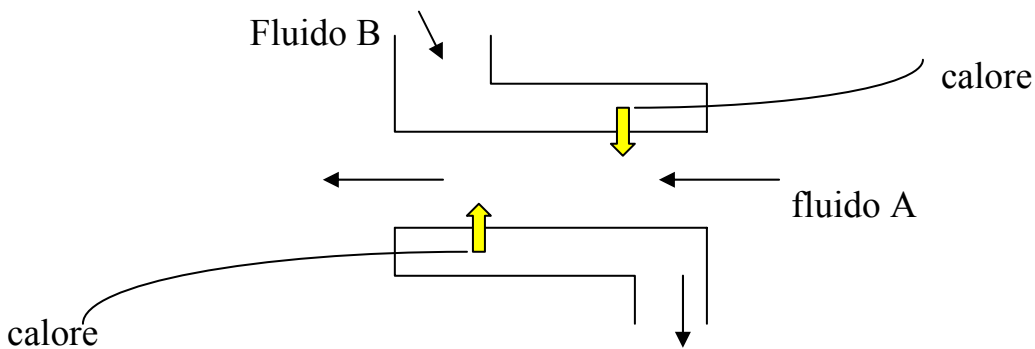


SCAMBIATORI DI CALORE

Gli scambiatori di calore sono dispositivi in cui due fluidi in movimento scambiano calore. I fluidi possono essere in contatto diretto tra loro o meno: nel primo caso si

parla di camera di miscelazione, nel secondo caso, di scambiatore di calore vero e proprio.

La configurazione più semplice è costituita dallo scambiatore di calore a tubi coassiali, (detto anche a “ tubo e mantello “) ; esso è composto da due tubi concentrici di differente diametro : tra i fluidi, che scorrono uno nel tubo interno (a volte il tubo interno fa un paio di giri all'interno del mantello per incrementare la superficie di scambio termico e quindi la potenza termica trasmessa) e l'altro nello spazio anulare tra i due tubi, si ha scambio di calore attraverso la parete di separazione.



PERCHE' SI LAVORA CON MATERIALI CERAMICI ANZICHE' METALLICI

I materiali metallici impiegati nei processi ad alta temperatura, pur lavorando al limite delle loro capacità operative non riescono a mantenere inalterate le loro proprietà meccaniche a temperature superiori ai 700-800 °C , e costituiscono quindi un limite nello sviluppo delle tecnologie avanzate di processo.

I materiali ceramici offrono la possibilità di operare a livelli di temperatura più elevati di quelli dei materiali metallici, peraltro in ambienti per varia natura chimicamente aggressivi.

Questa innovazione è stata possibile grazie allo sviluppo di nuovi materiali ceramici ed in particolare dei nuovi compositi a matrice ceramica (CMC).

Si prestano in particolare, per un impiego in scambiatori di calore in grado di operare a temperatura attorno a 1500 °C , utilissimi principalmente nel campo della generazione e conservazione dell' energia.

Negli scambiatori di calore, infatti, i materiali più esposti alle condizioni termiche sono quelli delle superfici di scambio, dei collettori e dei condotti lato caldo.

Mentre sui condotti (e sui collettori) lato caldo è possibile intervenire con rivestimenti refrattari, le superfici di scambio termico devono necessariamente essere realizzate con materiali ad alta conducibilità termica.

Infatti la trasmissione del calore attraverso le superfici che separano i due fluidi avviene per conduzione, e il **postulato di Fourier per la conduzione** afferma che **la potenza termica trasmessa per unità di superficie, per conduzione, è proporzionale al gradiente di temperatura in quella direzione.** In formula:

$$Q_{\text{COND}} = - \lambda A \Delta T / \Delta X$$

λ = conducibilità termica.

A = area della sezione normale alla direzione di trasmissione del calore.

ΔX = spessore.

ΔT = differenza di temperatura attraverso lo strato.

Il segno meno nell'equazione, viene aggiunto per rendere positiva la potenza termica trasmessa nel verso positivo delle x, poiché il calore si trasmette per conduzione nel verso delle temperature decrescenti, e il gradiente di temperatura diventa negativo quando la temperatura diminuisce per x crescente.

La conducibilità termica è direttamente proporzionale alla potenza termica trasmessa; si può ritenere come somma di due componenti, reticolare ed elettronica; nel caso dei metalli, prevale la componente elettronica, mentre per le sostanze non metalliche prevale quella reticolare.

La componente reticolare dipende fortemente dalla disposizione delle molecole all'interno del reticolo: per esempio, la conducibilità termica di un diamante, che è un solido cristallino estremamente ordinato, è molto più elevata di quella dei metalli puri, come riportato in tabella:

MATERIALE	Cond. Termica
	W/(m*k)
Diamante	2300
Argento	439
Rame	401
Alluminio	237
Ferro	80,2

Quindi per avere una trasmissione del calore elevata, occorre avere un materiale con alta conducibilità termica.

Recentemente sono state sviluppate leghe metalliche capaci di resistere a temperature di 900-1000°C, ben al di sotto delle possibilità di scambiatori di calore ceramici.

Le principali problematiche che si devono affrontare per poter impiegare con successo i materiali CMC, quali materiali strutturali dello scambiatore di calore ad alta temperatura sono:

- Accrescere la resistenza a ossidazione/corrosione/erosione.
- Sviluppare tecniche di controllo non distruttivo.
- Diminuire i costi di produzione.
- Aumentarne la riproducibilità, l'affidabilità.
- Aumentarne la durata di vita.

Un'altra caratteristica fondamentale per questi materiali è la stabilità termodinamica che essi in generale presentano, e che permette una maggior durata delle loro prestazioni alle alte temperature.

Un indice di stabilità è notoriamente espresso dalla variazione di energia libera di formazione del composto a partire dagli elementi (una maggior variazione negativa esprime una maggior stabilità).



PERCHE' SI UTILIZZANO SCAMBIATORI DI CALORE AD ALTA TEMPERATURA

Negli ultimi anni, due importanti fattori hanno contribuito alla necessità di avere scambiatori di calore ad alta temperatura:

1. per aver dei sistemi più efficienti c'è bisogno di temperature d'esercizio maggiori;
2. i processi di controllo termico delle impurezze, e le applicazioni di recupero di calore, richiedono temperature più elevate;

Si è visto che il picco di temperatura di esercizio nei cicli per la produzione d'energia, è il fattore critico che contribuisce maggiormente all'efficienza complessiva dell'impianto; in particolare si sa che l'efficienza di una turbina dipende fortemente dalla temperatura d'ingresso in turbina, e questo valore è a sua volta

funzione del materiale e delle prestazioni che esso fornisce a tali temperature. Attualmente il target è di operare con temperature oltre i 1100°C.

L'energia può essere recuperata utilizzando l'entalpia che i fluidi posseggono all'ingresso dello scambiatore di calore.

L'entalpia, infatti rappresenta la quantità di energia che il fluido può scambiare con l'ambiente. A pressione costante, è legata alla temperatura dalla relazione :

$$i = C_p * (T - T_0)$$

C_p = calore specifico medio a pressione costante.

T = temperatura del fluido .

T_0 = temperatura assoluta.

Quindi all'aumentare della temperatura del fluido, aumenta anche la sua entalpia; Si è pensato , quindi di recuperare l'energia in due stadi successivi:

- Dapprima utilizzando l'entalpia dei gas nello scambiatore, abbassando la temperatura fino a valori prossimi alla combustione;
- Successivamente, bruciando i gas, che presentano un certo potere calorifico, e recuperando l'energia prodotta.



STUDIO SUI MATERIALI CERAMICI

“Per materiali ceramici si intende una classe di materiali essenzialmente non metallici, inorganici, policristallini basati su composti a legame ionico-covalente dei metalloidi del terzo –quarto gruppo tra di loro o col metalli”.(Saviola)

Sia per rivestimenti che come massivi, i ceramici sono usati da sempre per le elevate caratteristiche di durezza, inerzia chimica, ed hanno da tempo un'ampia applicazione in forni, isolatori elettrici, bruciatori, camere di combustione, ecc.

Rispetto a questi ceramici, per lo più classificati come “tradizionali”, i ceramici strutturali avanzati, si contraddistinguono per le elevate caratteristiche ingegneristiche sin dagli anni 60.

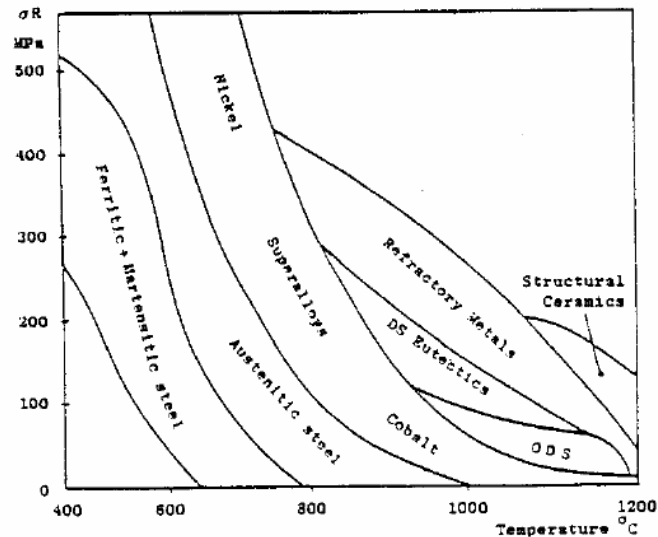


Fig. 1 Campi di resistenza a rottura per creep in 10.000 ore di vari materiali strutturali, [9].

Riguardo in particolare gli scambiatori di calore, (ma in generale anche per ogni applicazione ad alta temperatura ed alta prestazione), sono oggetto di estesi programmi di ricerca i seguenti ceramici: carburo di silicio, nitrato di silicio, zirconia stabilizzata con ittrio, allumina rinforzata con dispersione e composti a matrice ceramica.

Questi materiali possono contribuire a migliorare il rendimento dei tradizionali impianti termoelettrici a vapore ed a gas nei cicli combinati, come anche ad accelerare l'innovazione tecnologica.

I materiali ceramici strutturali sono stati sviluppati e caratterizzati per applicazioni estreme (parti per motore o turbina, componenti per bruciatori, scambiatori termici) e sono costituiti essenzialmente da materiali monolitici, compositi e nanocompositi a base ossidica (allumina-carburo di silicio, allumina-nitrato di titanio, allumina-zirconia) a base non ossidica (nitrato di silicio, boruro di titanio, carburo di silicio, nitrato di silicio-carburo di silicio, nitrato di silicio-nitrato di titanio, boruro di silicio-carburo di boro), compositi ceramica-metallo, a base di boruro di titanio, allumina con metalli quali nichel, alluminio, ferro).

Facendo riferimento ai settori industriali dei processi chimici e petrolchimici e quindi ad applicazioni per valvole e pompe per gas o liquidi corrosivi, la scelta di ceramici ad alta conducibilità termica e a basso coefficiente di dilatazione (carburo di silicio e

relativi compositi) favorisce il rapido smaltimento del calore senza causare distorsioni strutturali, la durezza ne riduce il rischio all'abrasione, il comportamento termomeccanico permette il mantenimento della geometria del pezzo sotto carico, la resistenza alla corrosione offre potenzialità estremamente superiori ad ogni altro materiale in relazione alle condizioni che possono essere tollerate in esercizio (combinazione di temperatura, carico, abrasione, attacco chimico, ecc).

In molti settori industriali, la disponibilità per componenti per bruciatori a gas o di ugelli ceramici, consente condizioni operative che favoriscono una bassa emissione di NOx, un basso peso del dispositivo ed alte temperature di utilizzo (fino oltre i 1400°C, per ceramici a base di carburi e nitruri di silicio) senza che il componente subisca degradazione per creep o per ossidazione e corrosione come succede per componenti metallici di dimensione e costo confrontabile.

Ritornando ai ceramici strutturali avanzati (MCSA) , essi hanno elevate caratteristiche meccaniche, ottima resistenza alla corrosione a caldo e un ampio ventaglio di valori di densità, conducibilità termica e dilatazione termica, come mostra la seguente tabella:

Tab. 2 Caratteristiche termo-fisiche e proprietà meccaniche di alcuni MCSA.

Materiale	SiC	RBSN (▼)	HPSN (★)	SSN (✦)	Al ₂ O ₃	PSZ (✧)
Densità [g/cm ³]	3,11	2,5	3,2	3,1	3,97	5,75
Modulo di Weibull n	12	15	10÷20	4÷10	10	21
Carico di rottura a flessione a 25°C (MPa) a 1000°C	500 475	296 300	800 450	880 510	400 -	690 350
Rapporto di Poisson ν	0,27	0,24	0,27	-	0,21	0,23
Modulo Elastico E (GPa) a 25°C	380	175	316	250	380	205
Calore specifico c (J Kg ⁻¹ K ⁻¹)	-	700÷1100	800	900	900	400
Dilatazione termica α (10 ⁻⁶ /°C) tra 500+1000°C	3,8	3,2	3,6	4,0	9,0	10,6
Conducibilità termica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	9+100	12	18+35	15	24	1,8
Tenacità a frattura K_{IC} (MPa√m)	2,4	3,6	5,3	7,0	4,2	9,0
Resistenza agli shock termici (in acqua) DT(°C)	370	440+600	570	900	≈100	300

- ▼ RBSN = Si₃N₄ Reaction Bonded
- ★ HPSN = Si₃N₄ Hot Pressed
- ✦ SSN = Si₃N₄ Sinterizzato
- ✧ PSZ = ZrO₂ Parzialmente stabilizzata con Y₂O₃

E' dunque opportuno accennare alle proprietà generali delle varie famiglie di MCSA ,per poi analizzarle caratteristiche ingegneristiche richieste per soddisfare i requisiti di progetto per gli scambiatori di calore.

Una semplice strategia per gli impieghi ad alta temperatura, è considerare l'allumina (Al_2O_3) come materiale di partenza;perché ha discrete caratteristiche meccaniche,buona resistenza all'attrito,accettabile stabilità termica e sufficiente resistenza agli shock termici e soprattutto costa relativamente poco.

Se però è richiesta una resistenza meccanica particolarmente alta,dopo aver considerato l'allumina rinforzata,ci si può spostare verso il SiC e il Si_3N_4 pressato a caldo.

Se la tenacità e l'affidabilità ad altissime temperature sono i requisiti fondamentali richiesti,bisogna scegliere i costosissimi compositi ceramici-ceramici C-C ,C-SiC ,SiC-SiC.

Il progettista e il costruttore richiedono sui MCSA una sufficiente massa di dati di riferimento.



PROPRIETA' MECCANICHE A TEMPERATURE SUPERIORI

E'fondamentale il problema dell'insorgere delle tensioni,legato a tre proprietà :

1. **Coefficiente di dilatazione;**
2. **Modulo di elasticità;**
3. **Diffusività termica;**

Ricordiamo a questo proposito due leggi fondamentali:

La legge della dilatazione termica:

$$\Delta l / l = \Delta T * \alpha$$

α = coefficiente di dilatazione termica

La legge di Hooke :

$$\Delta\sigma = E * \Delta l / l$$

Da cui:

$$\Delta\sigma_m = E * \alpha * \Delta T \leq R_{me}$$

R_{me} = resistenza meccanica del materiale.

Per queste applicazioni, i materiali possono rimanere per lungo tempo a temperatura elevata, o possono essere sottoposte a sole sollecitazioni termiche. Qualunque siano le sollecitazioni alle quali viene sottoposto un ceramico avanzato, si manifestano diversi comportamenti:

I ceramici contenenti fasi secondarie vetrose che permettono la crescita sub-critica di difetti che si sommano alla diminuzione di resistenza della fase vetrosa con l'aumento di temperatura.

I ceramici non contenenti fasi vetrose hanno impurezze (di tipo metallico) la cui crescita è possibile solo a temperature elevate e a condizione che si abbia la formazione di fasi amorfe per ossidazione.

La sensibilità dei materiali ceramici alle tensioni termiche è uno dei principali fattori limitanti la loro utilizzazione. Essa dipendono da caratteristiche del materiale come la plasticità, la omogeneità e porosità..

Nel caso particolare che il materiale viene riscaldato rapidamente, la brusca variazione di temperatura su ogni faccia dipende principalmente dalla diffusività del materiale, dal coefficiente di dilatazione del materiale e del suo modulo di elasticità.

Fino al momento della rottura, questa energia, fornita dal materiale che sottoponiamo a tensione, viene immagazzinata dal materiale stesso e si libera al momento della rottura.

Quindi nel caso di un materiale molto resistente (denso, con numero molto limitativo di fessure, dove la tensione potrebbe scaricarsi) l'energia immagazzinata è molto elevata e si può quindi avere, al momento della sua liberazione una **<frattura catastrofica>**, cioè la frantumazione improvvisa del materiale.

Da questo punto di vista, se lo scambiatore è sottoposto a cicli termici presentano un buon comportamento gli **SSN** (= Si_3N_4 sinterizzato con 900 di resistenza agli shock termici e densità di 3.1 g/cm^3) gli **HPSN** (Si_3N_4 Hot pressed con 570 di resistenza agli shock e densità di 3.2 g/cm^3) a differenza magari del **SIC** che pur avendo una densità abbastanza elevata ha una resistenza agli shock termici di 300, quindi molto più bassa.

Al contrario, quando la resistenza del materiale è bassa, piccola sarà la quantità di energia che si libererà ed il materiale pur danneggiandosi progressivamente può però rimanere in loco ed assolvere ai propri compiti (eventuali pori e fessure possono infatti funzionare da pozzi d'energia, riducendo le tensioni).

A questo proposito sono fondamentali due parametri:

1. Il fattore di bontà (figure of merit)

$$R_i = \frac{\sigma^* \lambda^* (1 - \nu)}{E^* \alpha}$$

Ne risulta che la probabilità a rottura è tanto minore quanto più elevati risultano i valori di σ e λ e quanto più piccoli risultano i valori di E e α .

Dalla tabella si nota come il **SiC** abbia in questo senso una buona conducibilità termica e una bassa dilatazione termica ma un alto modulo, l'**RBSN** ha invece un basso modulo e dilatazione termica, nonché una bassa conducibilità termica, e si presta molto bene per queste applicazioni.

2. Il fattore di resistenza alla propagazione (detto anche fattore di resistenza alla degradazione)

$$R_p = \frac{\gamma^* E}{\sigma^2 (1 - \nu)}$$

Essendo γ l'energia di frattura; in questo caso, oltre ad una buona tenacità alla frattura, un valore elevato di E , favorisce un valore più elevato di R_p ; quindi da questo punto di vista, conviene usare **SiC** (380 Gpa), **HPSN** (316 Gpa), ma non certo **RBSN** (175 Gpa).

Si nota la contraddizione esistente tra i due parametri, che evidenzia come sia impossibile avere un ceramico che sia resistente sia alla formazione (alto valore di R_i), e alla propagazione (alto R_p) della fessura contemporaneamente.

L'alto coefficiente di dilatazione termica ed il basso coefficiente di conducibilità termica fanno sì che ceramici ossidi come **allumina** e **zirconia** siano inadatte per le applicazioni negli scambiatori di calore, o in generale per le applicazioni ad alta temperatura.

Le condizioni di progetto sono invece soddisfatte da ceramici non ossidi quali Si_3N_4 e **SiC**, sia in forma di massivi che di compositi.

Un confronto del carico di rottura di alcuni MCSA con quello delle superleghe è mostrato nella seguente figura:

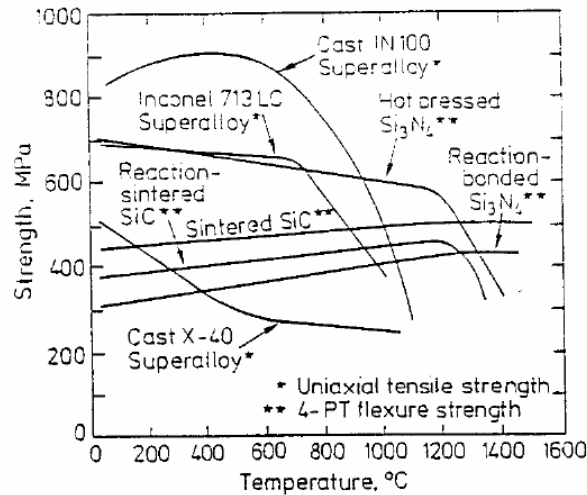


Fig. 2 Confronto del carico di rottura in funzione della temperatura di ceramici non-ossidi con superleghe, [9].

È fondamentale che il progettista tenga presente, oltre agli indubbi vantaggi di natura economica, l'elevata fragilità dei MCSA dovuta alla bassa ripetibilità dei dati ottenuti e della scarsa affidabilità sperimentata sui manufatti.

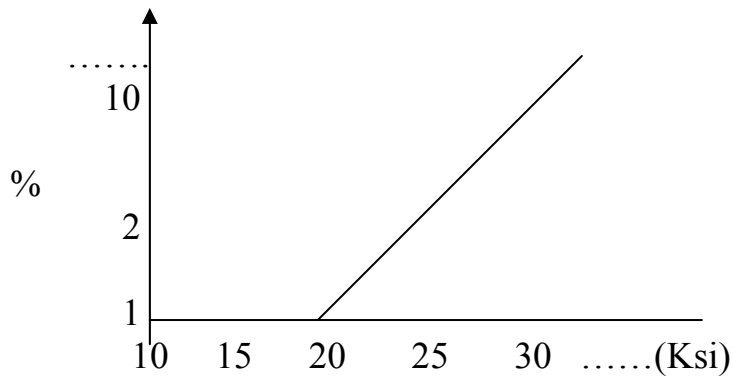
I forti legami chimici, ionici e covalenti, dei ceramici ossidi e non ossidi rispettivamente, e la mancanza di sufficienti piani cristallini di scorrimento impediscono significanti deformazioni plastiche, per redistribuire le sollecitazioni.

Contemporaneamente i ceramici a causa dei loro processi di fabbricazione hanno sempre al loro interno una certa quantità di difetti che possono evolvere.

Ciò fa sì che la progettazione dei MCSA sia caratterizzata da un approccio puramente statistico.

Il più adottato è il modello di Weibull, che correla la probabilità di rottura di tutti gli elementi di un campione avente n elementi con la sollecitazione a rottura di ognuno degli n elementi.

Nel seguente diagramma è riportata a titolo di esempio la probabilità a rottura in funzione del carico di rottura per un nitruro di silicio reaction-bonded: la pendenza m delle rette interpolanti i punti sperimentali è il modulo di Weibull, il cui valore da una misura della variabilità dei dati:



Alti valori di m corrispondono a basse dispersioni di carichi di rottura.

La presenza di difetti,impongono al progettista di valutare con particolare attenzione la tenacità del materiale,quantificando ,con metodiche della meccanica della frattura,il fattore critico di intensificazione degli sforzi kic :

$$K_{ic} = Y * \sigma_f * (\pi * a)^{1/2}$$

Kic è misurato in $MPa\sqrt{m}$.

σ_f è lo sforzo in Mpa.

a è la metà della dimensione del massimo difetto interno.

Y è un numero adimensionale pari a circa 1.

Nei MCSA,in particolare carburo e nitruro di silicio, vedi tabella ,non sono aumentati molto i valori di Kic.

Tab. 3 Tenacità a frattura a temperatura ambiente per Si_3N_4 e SiC , [10].

Material	K_{Ic} (MPa $\text{m}^{1/2}$)	Test Method
Reaction-bonded Si_3N_4 B.S.A.	2.11-4.02, depending on position in nitriding furnace	Notched beam (NB)
A.M.E.	2.30	NB
Hot-pressed Si_3N_4 HS130 (Norton)	4.8 \pm 0.5	Double torsion
	4.5 \pm 0.3	NB
	5.1 \pm 0.3	Double-cantilever beam (DCB)
	4.0	Indented beam (IB)
	5.1	IB
	4.8	IB
	3.9-4.4	Flaw sizes in bend tests
	4.1	Flaw sizes in bend tests
	2.8	Flaw sizes in tensile tests
Westinghouse, experi- mental, material made from a powder	6.53	DCB
β powder	3.11	DCB Converted G_{Ic}
Self-bonded SiC Refel	4.4 \pm 0.2	NB
	5.02	Converted G_{Ic}
Hot-pressed SiC NC203	5.7 \pm 0.2	NB
	2.57	IB
Unspecified, probably NC203	4.1	

Un altro aspetto importante è che la vita del componente che opera ad alta temperatura e condizionata da fenomeni dipendenti dal tempo, quali creep, fatica, corrosione.

Infatti la permanenza ad alta temperatura per lungo tempo, con un carico costante, fa sì che la proprietà meccanica tecnologicamente più importante ad alta temperatura non è più la frattura fragile, ma la deformazione permanente ad alta temperatura, il cosiddetto creep con la conseguente frattura duttile.

Attualmente ci si riferisce alle seguenti condizioni di riferimento:

- durata massima da 10.000 a > 50.000 ore;
- temperatura massima tra 1100°C e 1600°C;
- sollecitazioni primarie > 100 MPa;
- ΔT max di 300-1000 °C.

La tecnologia di fabbricazione dei materiali MCSA, che parte da polveri, si compone di successive fasi di formatura, sinterizzazione e compattazione.

I metodi adottati sono quelli di stampaggio per iniezione, colatura (slip-casting), pressatura a caldo, estrusione.

Nuovi processi che non partono da polveri sono la deposizione da fase vapore (CVD), l'infiltrazione da fase vapore, ed il metodo sol-gel.

Nella seguente tabella sono state messe a confronto le diverse tecniche di fabbricazione con i loro pregi e difetti:

Tab. 4 Confronto delle tecniche di fabbricazione di ceramici monolitici, [9].

<u>PROCESS</u>	<u>REACTION</u>	<u>RESULT</u>
Vitrification	Partial melting of powders	Very dense; impervious; low high temp strength; Cheap
(Pressureless sintering)	Some state dissolution or with small amount of liquid	High density; requires more additives than hot pressing; 20% shrinkage; Cheap
Reaction Bonding/ Reaction Sintering	Chemical reaction forms new phases in already shaped compact	Low density; 10-20% porosity; 0% shrinkage; Moderate strengths; Inexpensive
Hot Pressing	Pressure applied with liquid phase sintering	Maximum density but limited high temperatures strength; Very expensive
Chemical Vapor Deposition	Chemical reaction and deposition via vapor phase	Maximum density & purity; High strength; Expensive

Per la qualità del prodotto finale ,sono importanti le proprietà delle polveri di partenza,in particolare le dimensioni delle particelle (submicroniche),la distribuzione granulometrica (>10% ,<35%),forma (sferiche),purezza stechiometrica (polveri pure,leganti ed additivi puri).

La progettazione deve tener conto anche,specie per componenti di grosse dimensioni e di complessa geometria,della necessità di unione delle varie parti,sia tra gli MCSA stessi che tra MCSA e altri materiali dei quali è composto lo scambiatore di calore. Tali giunzioni possono essere previste sia con accoppiamenti meccanici forzati,che hanno però la limitazione di elevate sollecitazioni frizionali,come anche con saldature per brasatura o per diffusione.

Per impieghi a temperature oltre i 1100°C tutte le proprietà che caratterizzano i materiali ceramici fanno sì che essi vengano nettamente preferiti nella costruzione degli scambiatori di calore.

La scelta del MCSA più idoneo è legata essenzialmente alla resistenza agli shock termici (bassi valori del coefficiente di dilatazione termica e del modulo elastico),per cui si è preferito i ceramici non ossidi rispetto a quelli ossidi,e fra questi si sceglie di solito il SiC ,per l'elevato coefficiente di conduzione termica.

L'utilizzo di questi materiali avviene sia negli scambiatori ad alta che a bassa pressione :

Negli scambiatori a bassa pressione ($< 0.1 \text{ atm.}$) ,sono usati come recuperatori di calore ;la temperatura d'ingresso dei gas caldi si aggira intorno ai 1370°C e quella di uscita dell'aria di combustibile è $>1100^{\circ}\text{C}$.

Negli scambiatori ad alta pressione le temperature sono leggermente superiori alle precedenti mentre la pressione del gas è dell'ordine di 7-10 atm. ,consentendo un preriscaldamento dell'aria di combustione ,con un risparmio di combustibile fino al 60%.

Anche nelle turbine a combustione esterna, si hanno un netto incremento del rendimento ed una riduzione dei costi di manutenzione quando si colloca uno scambiatore ceramico,capace di operare agevolmente tra i 1240°C ed i 1427°C in ambienti corrosivi e con una durata di almeno due anni in esercizio.

L'industrializzazione di tali scambiatori è legata però ai problemi di fabbricazione delle singole parti e di assemblaggio delle stesse.

I tubi sono generalmente ottenuti per estrusione ,stampaggio e slip-casting .

La dimensione dei forni di sinterizzazione limita la lunghezza massima dei tubi a 1.5 - 2 metri.

Mentre il diametro massimo ottenibile è di 100-150 mm,poiché si hanno rotture fragili in fase di sinterizzazione per forti ritiri del SiC del 18%..

Le giunzioni a bassa temperatura vengono poi unite mediante accoppiamenti di tipo meccanico (sfera-sede sferica con guarnizioni e molla di tenuta),mentre quelle a bassa pressione sono con saldatura delle parti con brasatura o per diffusione di leganti.



COMPOSITI CON MATERIALI CERAMICI

Sappiamo che i materiali ceramici sono costituiti da una fase continua o matrice e da una fase dispersa,che può essere sotto forma di polvere,fibre corte ,filamenti policristallini (o Whisker),o fibre continue.

Questo ramo dei materiali ceramici ,che è tuttora oggetto di studio non è ancora molto utilizzato per via dei costi ancora proibitivi,anche se i primi risultati li si è avuti nel campo aereo-spaziale con compositi carbon-carbon,o a base di SiC,Si₃N₄ rinforzati con fibre di SiC,o diAl₂O₃.

matrice	particolati	whisker	Fibre	Fibre
	TiC	SiC	C	SiC
Al ₂ O ₃	X	X		
Si ₃ N ₄		X		X
SiC			X	X

I costi delle fibre sono ancora troppo elevati:

Fibre lunghe:

Carbonio : 25-50 euro/Kg

Fibre corte :

Al₂O₃ :30 euro/Kg

Per quanto riguarda le fibre ,si può osservare la seguente tabella

Tab. 11.2: Principali fibre per compositi in confronto con l'acciaio.

FIBRA	DENSITA' Kg/l	RES. ROTT. A TRAZ. GPa	MOD. EL. GPa	ALL. ROTT. %	LUNGHEZZA ROTTURA (* Km	MOD. EL. SPECIF. 10 ³ Km
Vetro E	2.55	2.8	70	2.7-4.0	112	2.8
Vetro S	2.50	5.0	85	1.5-2.0	200	3.4
Carbonio A	1.80	2.2	200-230	1.1-4.0	110-130	11.0
Carbonio HT	1.80	2.9-3.0	220-240	1.4-1.5	165-170	12.5-13.5
Carbonio HM	1.85	2.2	340	0.6-0.7	108-120	19-23
B (su W)	2.34	2.3	420	0.8	100	18
B/B ₄ C	2.6	3.8	430	0.9	145	16
CSi	2.6	2.5-4.0	200-475		80-130	11-15
CSi _w	3.2	13	700		414	22
Al ₂ O ₃	3.9					
Amianto	2.5-3.4	1.2-3.1	150-180		49-93	6
Acciaio	7.8-8.0	0.5-2.3	210	10-60	6-30	2.7

(*1) La lunghezza di rottura rappresenta sia il carico di rottura specifico, sia la lunghezza di fibra che, sotto l'azione del suo peso, ne provoca la rottura (da cui la denominazione).

Il costo dipende anche dalla tecnologia di produzione in particolare delle fibre.

Le fibre di carbonio vengono ottenute per estrusione di poliacrilonitrile (PAN) e successivi trattamenti di carbonizzazione e grafitizzazione ad altissima temperatura

Le fibre di SiC sono ottenute per deposizione chimica (CVD)

I materiali ceramici difettano di due fattori:

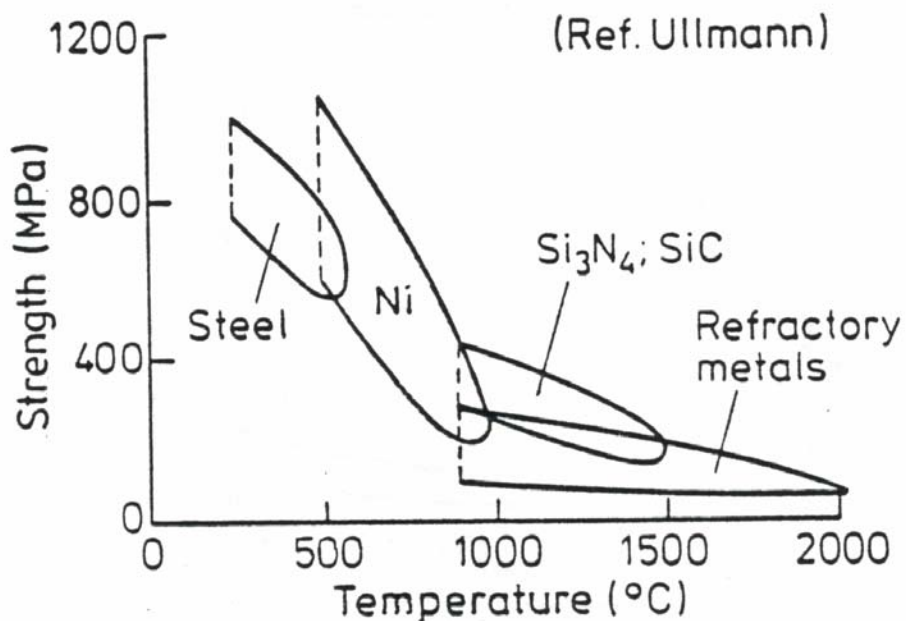
- Affidabilità
- Tenacità

Si è pensato quindi di passare ai compositi che uniscono i pregi dei materiali ceramici come massivi ai pregi delle fibre.

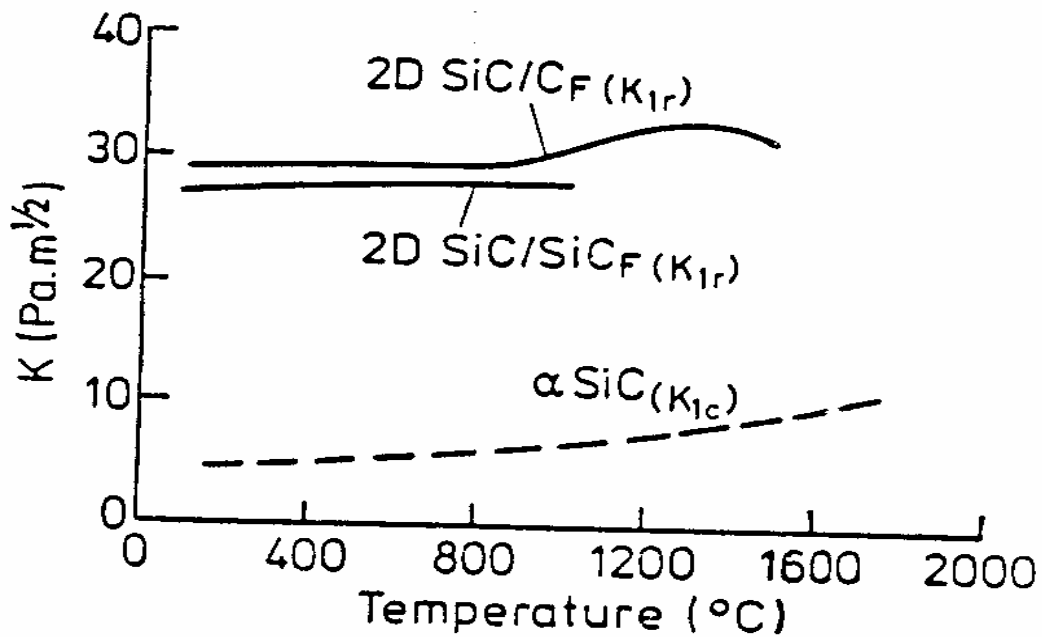
Nella seguente tabella sono evidenziati i compositi più comuni che vengono utilizzati per queste applicazioni;affianco vi sono anche dei piccoli commenti riguardo le loro proprietà:

Process		Examples Matrix/reinf	Comments
Powder and sintel Powder and hot press		$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_w$	Well established ceramic technology
Gas Phase Processing	CVI	SiC/SiC_f	Large complex shapes produced Slow multiple cycles needed Further process development potential
	Reaction bonding	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_f$ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_{mf}$	Current process temps \rightarrow fibre deterioration
Liquid Phase Processing	Organo-metallic precursors Infiltration and pyrolysis	SiC/SiC_f	Multiple cycles needed with present precursor Higher yield precursor development potential
	Gas-liquid metal reaction (Lanxide)	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_f$	Potentially inexpensive Chemistry control? Component complexity?

Qui di seguito è riportata una tabella in cui è evidenziato l'aumento della resistenza del ceramico in seguito all'applicazione della fibra, rispetto ai metalli refrattari:



Infine si vuole evidenziare l'aumento della resistenza a frattura del composito rispetto al ceramico massivo:



In questa maniera, le superfici di scambio termico tra i fluidi sono più tenaci e affidabili, e contemporaneamente conservano caratteristiche favorevoli dei ceramici accennate sopra.

Il vero problema di questi compositi, è il costo molto elevato, che quindi ne limita attualmente l'uso.



CONCLUSIONI FINALI

I vantaggi degli MSCA, elevate resistenze meccaniche, a corrosione/ossidazione ed a abrasione/erosione ad alte temperature, basso peso specifico e assenza di elementi strategici quali (Ni, Cr, Co), hanno dato un grosso impulso allo sviluppo progettuale e costruttivo di componenti in ceramici monolitici.

Le applicazioni industriali per alte temperature (<1100°C),inizialmente avviate su oggetti non carichi,si sono spostate verso ruoli strutturali in componenti complessi di turbine a gas e di scambiatori di calore per impianti chimici.

Nel settore della produzione di energia elettrica l'utilizzo di tali materiali ha prodotto i seguenti benefici:

- **innalzamento della temperatura del ciclo,con conseguente aumento del rendimento termodinamico.**
- **riduzione del consumo di combustibile.**
- **contenimento delle emissioni inquinanti.**
- **fattibilità industriale di alcuni processi altrimenti tecnicamente impossibili(come l'EFCC).**
- **recupero di calore di scarico (waste heat)con riduzione dell'inquinamento termico dell'ambiente.**

Attualmente l'innovazione tecnologica di ottimizzazione dei processi di sviluppo dei processi di fabbricazione è concentrata sui seguenti componenti in MSCA :

- parti calde di turbine a gas (combustori,condotti,ugelli palette mobili).
- scambiatori di calore per elevate temperature.
- recuperatori di calore per gas aggressivi.

Lo sviluppo di tali componenti innovativi per impianti termoelettrici può attuarsi solo con una progressione step-by-step , che parta dai componenti più semplici e meno critici,per arrivare a componenti che per sollecitazioni meccaniche e chimiche,per dimensioni e per geometria,danno i maggiori problemi di affidabilità.

Nella ingegnerizzazione di componenti innovativi si è prevista la seguente pianificazione temporale:

- **BREVE TERMINE:** * scambiatori di calore in cicli aperti
* combustore e condotti di turbine a gas
- **MEDIO TERMINE :** _ * scambiatori di calore per EFCC
* ugelli turbogas
- **LUNGO TERMINE:** *palette mobili di turbine a gas

Perché sia possibile tale sviluppo è necessario concentrarsi su specifiche azioni ingegneristiche:

1. **affinare le metodologie di progettazione con criteri statistici;**
2. **mettere a punto e verificare le tecniche di fabbricazione per volumi di MCSA >200 cm³**
3. **rendere possibile sistemi sperimentali e metodiche di prova su manufatti,alle condizioni di carico e di temperatura d'esercizio**

4. valutare le proprietà a lungo termine (creep,fatica,propagazione delle cricche)in ambienti aggressivi
5. sviluppare tecniche di giunzione meccanica o per saldatura
6. implementare i metodi diagnostici di controllo non distruttivo su componenti

comunque,i numerosi benefici ricavabili dalla adozione dei ceramici strutturali nei sistemi di produzione di energia elettrica,quali aumento del rendimento,risparmio energetico,giustificano gli estesi programmi di ricerca in atto.



PROCESSI DI PRODUZIONE DEI MATERIALI CERAMICI

PRESSATURA A SECCO:compattazione e formatura unidirezionale simultanea di una polvere granulare con spiccate quantità di acqua e/o legante in uno stampo.

PRESSATURA ISOSTATICA:la polvere ceramica viene caricata in un contenitore ermetico (Borsa) flessibile che si trova all'interno di una camera di fluido idraulico al quale viene applicata una pressione.Successivamente deve essere sinterizzata per raggiungere le proprietà e la microstruttura richieste.

PRESSATURA A CALDO:si dispone il materiale ceramico in una sospensione liquida (Barbettina),lo si versa in uno stampo poroso dove viene poi fatto essiccare ;poi il pezzo viene colato e ricotto.

ESTRUSIONE:il ceramico plastico viene incanalato attraverso una matrice d'acciaio per mezzo di una vite a motore.

SINTERIZZAZIONE:piccole particelle di un materiale vengono legate assieme attraverso fenomeni di diffusione allo stato solido.si passa da un materiale poroso a uno denso e coerente.



COMPOSTI PRINCIPALI CERAMICI

Nitruro di silicio : (Si_3N_4) è quello che forse ha le migliori proprietà dal punto di vista tecnologico. Si dissocia significativamente solo a temperature superiori a 1800° e quindi non può essere sinterizzato direttamente (infatti viene ottenuto mediante un particolare processo in cui la polvere di silicio viene nitrurata in un flusso gassoso di azoto).

Carburo di silicio : (SiC) è un carburo duro e refrattario con una eccellente resistenza all'ossidazione a elevata temperatura. Sebbene non sia un ossido, il SiC a temperatura elevata forma un rivestimento di SiO_2 che protegge la massa interna del materiale.

Zirconia : (ZrO_2) la zirconia pura è polimorfa e si trasforma dalla struttura tetragonale a quella monoclinica a circa 1170°C con una espansione volumetrica e quindi è soggetta a cricatura.



BIBLIOGRAFIA

Davide D'Angelo : "materiali ceramici strutturali per componenti innovativi".

F.savioli : "introduzione ai ceramici avanzati" (*parte 1 e 2*).

William Smith : "scienza e tecnologia dei materiali".

Yunus Cengel : "termodinamica e trasmissione del calore".

Vittorio Regis : "materiali ceramici innovativi per l'energia".

Articolo su : "ceramici strutturali".

Gawlik,Sugama,Webster,Reams : "field testing of heat exchanger tube coatings" (*articolo di novembre '98*).

Michael M.Ohadi,Steven G.Buckley : “high temperature heat and microscale combustion systems:application to thermal system miniaturization” (*art. del 14/4/2001 tratto dal periodico :”Experimental thermal and Fluid science”*).

Programma nazionale Scambiatore di calore ceramico per alta temperatura:
“allegato 1:scenario di riferimento “.

Hunnik : ”development of a novel ceramic heat exchanger resulting in low cost electricity production “